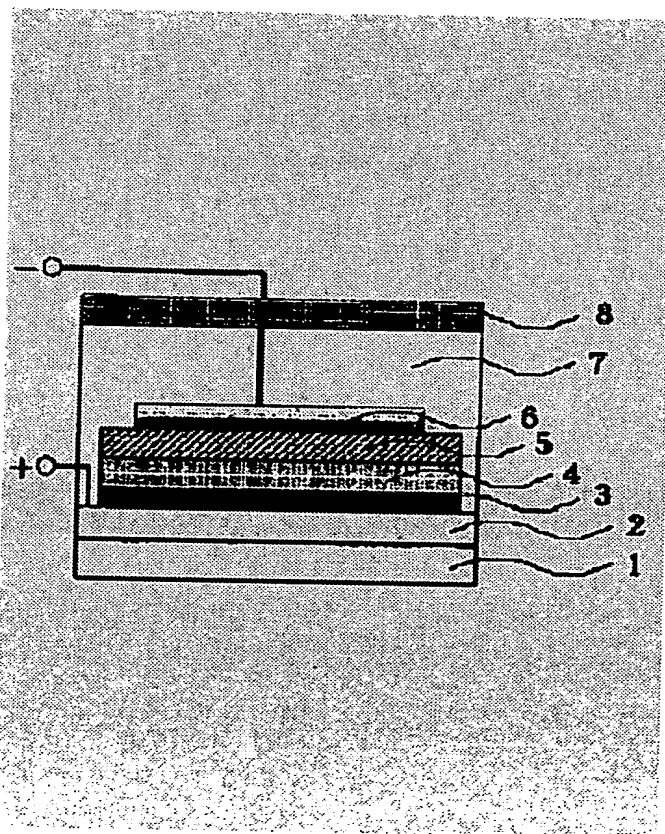


ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

Patent number: JP11111452
Publication date: 1999-04-23
Inventor: YAMASHITA KOICHI; MORI TATSUO; MIZUTANI TERUKICHI
Applicant: NIPPON STEEL CHEMICAL CO.; MORI TATSUO.; MIZUTANI TERUKICHI
Classification:
- **international:** H05B33/04; C09K11/06; H05B33/10
- **europaen:**
Application number: JP19970264503 19970929
Priority number(s): JP19970264503 19970929

Abstract of JP11111452

PROBLEM TO BE SOLVED: To reliably shut off an organic layer and a back face electrode from moisture and gas, improve the reliability, and prolong the life by coating the outer surface on the back face side with a plurality of polyparaxylylene based polymer coating bodies laminated by thermal CVD method. **SOLUTION:** A light transmissive electrode 2 is laminated on a transparent substrate 1 by vacuum evaporation and respective organic thin films of a hole injecting layer 3, a hole injection and transfer layer 4, and an electroluminescent layer 5 are successively formed and a metal is laminated further on the layers by vacuum evaporation method to form a back plate 6 and give an organic electroluminescent element substrate. An organic electroluminescent element is produced by forming a polymonochloroparaxylylene coating body 7 on the surface of the organic electroluminescent element substrate in the back plate 6 side by thermal CVD and further forming a polyparaxylylene coating body 8 on the coating body 7 by thermal CVD. Formation of the coating with polyparaxylylene polymer by thermal CVD is not accompanied with plasma generation and temperature increase at all.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-111452

(43) 公開日 平成11年(1999) 4月23日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

H 0 5 B 33/04

H 0 5 B 33/04

C 0 9 K 11/06

C 0 9 K 11/06

Z

H 0 5 B 33/10

H 0 5 B 33/10

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平9-264503

(22) 出願日 平成9年(1997) 9月29日

(71) 出願人 000008644

新日鐵化学株式会社

東京都中央区新川二丁目31番1号

(71) 出願人 591040074

森 竜雄

愛知県名古屋市中川区西日置1-5-6

(71) 出願人 597031634

水谷 照吉

愛知県名古屋市中千種区北千種2-1-43

(72) 発明者 山下 浩一

千葉県木更津市築地1番地 新日鐵化学株式会社総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 成瀬 勝夫 (外1名)

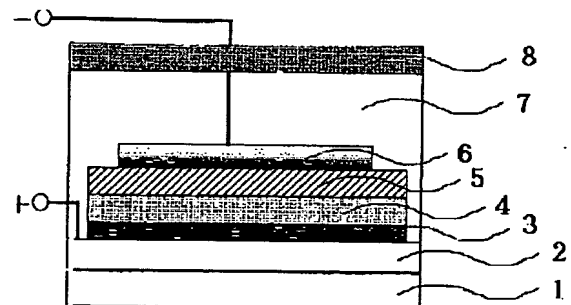
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機電界発光素子

(57) 【要約】

【課題】 有機電界発光素子の有機層や背面電極を確実に水分、ガスから遮断して信頼性に優れた長寿命の有機電界発光素子を提供する。

【解決手段】 透明基板上に少なくとも透明電極、発光層及び背面電極を順次積層してなる有機電界発光素子において、前記背面電極側の外表面を熱CVD法により積層された2種類以上のポリパラキシリレン系高分子被覆体で被覆する。



BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明基板上に少なくとも透光性電極、発光層及び背面電極を順次積層してなる有機電界発光素子において、背面電極側の外表面を熱CVD法により積層された2種類以上のポリバラキシリレン系高分子被覆体で被覆してなることを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項2】 ポリバラキシリレン系高分子の積層被覆体が、1 μ m以上の膜厚を有する請求項1記載の有機電界発光素子。

【請求項3】 ポリバラキシリレン系高分子の積層被覆体の外表面を、ガス及び水分不透過性物質からなる被覆体で被覆してなる請求項1又は2記載の有機電界発光素子。

【請求項4】 ガス及び水分不透過性物質からなる被覆体が、金属、ガラス又は樹脂で形成されてなる請求項3記載の有機電界発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機電界発光素子に関し、さらに詳しくは2つの薄膜電極間に少なくとも発光層を挟み込んだ積層構造を有し、これら2つの電極間に電界を印加することにより発光し、例えば平面光源やフラットパネルディスプレイ等の用途に有用な有機電界発光素子に関する。

【0002】

【従来の技術】従来のブラウン管に代わるフラットパネルディスプレイの需要の急増に伴い、各種表示素子の開発及び実用化が積極的に進められている。有機電界発光素子もこうしたニーズに応えるものであり、特に全固体の自発光素子として、他のディスプレイにはない高解像度及び高視認性を有し、また無機薄膜積層型の電界発光素子とは異なって発光に必要な駆動電圧を大幅に低くすることができるほか、青色発光の効率を高めてフルカラー化の可能性もあることから、研究開発の対象として注目を集めている。

【0003】しかしながら、この種の有機電界発光素子においては、その正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子注入層及び電子輸送層を形成する材料として用いられる有機物質が一般に水分や酸素等に弱く、またこの有機層の上に積層される背面電極（対向電極ともいう）が酸化されて特性劣化を起こし易く、寿命が短いという欠点がある。この有機電界発光素子の実用化を図るためには、いかにしてこれらの有機層及び背面電極へのガスや水分との接触を遮断して長寿命化を図るかが重要な課題である。

【0004】そこで、この問題を解決するための方法として、ポリバラキシリレン系高分子のプラズマ重合法による、有機電界発光素子の外表面を被覆する方法が提案されている（特開平5-101886号公報）。しかしながら、この方法で使用するプラズマは、紫外線発生を

伴い、被覆される有機電界発光素子を破壊させてしまうという問題がある。また、この有機電界発光素子においては、被覆体の膜厚が0.5 μ m以下となるため、ガス及び水分の遮断は不十分であり、長寿命の有機電界発光素子の提供は困難であった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】したがって、本発明の目的は、有機層や背面電極を確実に水分やガスから遮断し、信頼性に優れた長寿命の有機電界発光素子を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、従来方法におけるような問題のない有機電界発光素子の封止構造について鋭意研究を重ねた結果、有機電界発光素子に対して、何ら悪影響を及ぼさない熱CVD法による、2種類以上のポリバラキシリレン系高分子の積層被覆体の形成が信頼性に優れた長寿命の有機電界発光素子を得るために必要であることを見出し、本発明を完成した。

【0007】すなわち、本発明は、透明基板上に少なくとも透光性電極、発光層及び背面電極を順次積層してなる有機電界発光素子において、背面電極側の外表面を熱CVD法により積層された2種類以上のポリバラキシリレン系高分子被覆体で被覆してなる有機電界発光素子である。

【0008】また、本発明は、ポリバラキシリレン系高分子の積層被覆体が、1 μ m以上の膜厚を有するものであり、更にその外表面をガス及び水分不透過性物質からなる被覆体で被覆してなる有機電界発光素子である。

【0009】

【発明の実施の形態】図1は、本発明の有機電界発光素子の一例を示す側面断面図である。透明基板1の上に真空蒸着法等により透光性電極2を積層し、その上に正孔注入層3、正孔注入輸送層4及び発光層兼電子注入輸送層5の各有機薄膜を順次積層し、更にその上に真空蒸着法等により金属を積層して背面電極6を設け、有機電界発光素子基材が構成されている。本発明の有機電界発光素子は、この有機電界発光素子基材の背面電極6側の表面に、ポリモノクロロバラキシリレン被覆体7を熱CVD法により被覆し、更にその上にポリバラキシリレン被覆体8を熱CVD法により被覆したものである。なお、図1は、熱CVD法により2種類のポリバラキシリレン系高分子被覆体で被覆した例を示したが、この上に別のポリバラキシリレン系高分子被覆体で被覆してもよい。

【0010】また、図2は、本発明の有機電界発光素子の別例を示す側面断面図である。上記と同じ有機電界発光素子基材の背面電極6側の外表面に、ポリモノクロロバラキシリレン被覆体7、その上にポリバラキシリレン被覆体8をそれぞれ熱CVD法により被覆し、更にその上に真空アルミニウム蒸着薄膜9で被覆したものである。このアルミニウム真空蒸着薄膜9は、ガス及び水

分不透性物質からなる被覆体を形成し、かつ素子内で発生した熱の放熱効果もある。

【0011】本発明の有機電界発光素子において、透明基板は、透明性を有する基板であれば特に限定されるものではない。通常、光透過性の良好なガラス、金属又は樹脂の板材が用いられ、有機電界発光素子の支持板となるものである。透明基板の材料としては、例えばソーダガラス、無蛍光ガラス、燐酸系ガラス等のガラス板や、石英、アルミナ等の金属板や、アクリル系樹脂、スチレン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリエチレン系樹脂、シリコン系樹脂等の樹脂板などが挙げられる。

【0012】そして、上記透明基板の上に積層される積層構造体の構成としては、例えば下記のものが挙げられる。

- 1 透光性電極（陽極）／有機層（正孔輸送、発光、電子輸送層）／背面電極（陰極）
- 2 透光性電極（陽極）／発光層／電子注入輸送層／背面電極（陰極）
- 3 透光性電極（陽極）／発光層／電子輸送層／電子注入層／背面電極（陰極）
- 4 透光性電極（陽極）／発光層／電子注入輸送層／背面電極（陰極）
- 5 透光性電極（陽極）／正孔注入輸送層／発光層／背面電極（陰極）
- 6 透光性電極（陽極）／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／背面電極（陰極）
- 7 透光性電極（陽極）／正孔注入輸送層／発光層／電子注入輸送層／背面電極（陰極）
- 8 透光性電極（陽極）／正孔注入輸送層／発光層／電子輸送層／電子注入層／背面電極（陰極）
- 9 透光性電極（陽極）／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子注入輸送層／背面電極（陰極）
- 10 透光性電極（陽極）／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電子注入層／背面電極（陰極）

【0013】本発明の有機電界発光素子において、透光性電極（陽極）としては、例えば金、ニッケル等の半透明膜や、インジウムスズ酸化物（以下、ITOともいう）、酸化スズ、酸化インジウム、酸化亜鉛アルミニウム、ポリピロール等の透明導電膜などが挙げられる。その形成方法としては、例えば抵抗加熱蒸着法、電子ビーム蒸着法、スパッタリング法、電解重合法などが挙げられる。

【0014】また、発光層は、有機蛍光性物質を含有するものであればよく、透光性電極、正孔注入層又は正孔注入輸送層から注入された正孔と背面電極、電子注入層、電子注入輸送層より注入された電子との高効率な再結合により発光する有機蛍光性物質が用いられる。このような有機蛍光性物質としては、例えば8-オキシキノリンのアルミニウム錯体、芳香族化合物などが挙げられ

る。その形成方法としては、例えば抵抗加熱蒸着法、電子ビーム蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB法、分子線エビタキシ法などがあげられる。

【0015】本発明の有機電界発光素子における発光層は、有機蛍光性物質を含有するものであればよいが、さらに正孔注入層、正孔注入輸送層、電子注入輸送層などを設けてもよい。

【0016】正孔注入層を設ける場合、透光性電極から高効率で正孔を注入し、かつ発光した光の発光極大領域においてできるだけ透明なものを用いることが好ましい。正孔注入層に用いる材料としては、例えばアミン化合物、ヒドラゾン化合物、ピラゾリン化合物、シラン化合物、ホルフィリン化合物、フタロシアニン、ポリビニルカルバゾール、その他の芳香族化合物や、無定形P型シリコン、無定形P型炭化シリコンなどが挙げられる。その形成方法としては、例えば抵抗加熱蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB法、電子ビーム蒸着法、分子線エビタキシ法、化学気相蒸着法などが挙げられる。

【0017】また、正孔注入輸送層には、正孔を効率よく注入及び輸送し、かつ発光した光の発光極大領域においてできるだけ透明なものを用いることが好ましい。正孔注入輸送層に用いる材料としては、正孔注入層と同様、例えばアミン化合物、ヒドラゾン化合物、ピラゾリン化合物、シラン化合物、ホルフィリン化合物、フタロシアニン、ポリビニルカルバゾール、その他の芳香族化合物や、無定形P型シリコン、無定形P型炭化シリコンなどが挙げられる。その形成方法としては、例えば抵抗加熱蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB法、電子ビーム蒸着法、分子線エビタキシ法、化学気相蒸着法などが挙げられる。

【0018】さらに、電子注入輸送層を設ける場合、電子を効率よく注入輸送できるものであればよい。電子注入輸送層に用いる材料としては、例えば8-オキシキノリンのアルミニウム錯体、ニトロ置換フルオレノン誘導体、アントラキノン誘導体、ジオキサゾール誘導体、チオピランジオキシド誘導体、フルオレニリデンメタン誘導体、アントロン誘導体、ペリレン誘導体、ジオキサン誘導体、オキサジアゾール化合物、オキサトリアゾール化合物、その他の有機化合物や、無定形n型シリコン、無機半導体などが挙げられる。その形成方法としては、抵抗加熱蒸着法、電子ビーム蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB法、分子線エビタキシ法などが挙げられる。

【0019】本発明の有機電界発光素子における背面電極（陰極）は、電子を効率よく有機層（発光層、電子注入層、電子注入輸送層など）に注入できるものであればよく、一般的には、仕事関数の小さいLi、Na、Mg、Sr、Ag、In、Sn、Zn、Zr、Ca、Al、Mo、Bi等の単独金属の薄膜や、これらの2成

分、3成分等の積層、共蒸着、合金等の複合化合物の薄膜などが用いられる。その形成方法としては、例えば抵抗加熱蒸着法、電子ビーム蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法などが挙げられる。

【0020】本発明の有機電界発光素子においては、上記の積層構造体の背面電極側の外表面を、2種類以上のポリバラキシリレン系高分子被覆体で被覆することが必要である。この際、ポリバラキシリレン系高分子被覆体は、背面電極のみを被覆してもよいが、発光層を含む有機層全体を被覆することが好ましい。このように、ポリバラキシリレン系高分子被覆体を形成することにより、有機電界発光素子の劣化原因である水分及びガスとの接触を抑制することができる。

【0021】そして、この被覆体は熱CVD法により形成する。熱CVD法は、原料となるジバラキシリレン系化合物を気相重合し、有機電界発光素子の背面電極側外表面へ製膜する。この方法は、重合と製膜を真空を破らずに行うことができる連続プロセスであり、その製作工程で有機電界発光素子と水分及びガスとの接触を抑制できる。また、製膜する際の有機電界発光素子の温度が室温程度に抑えられ、熱破壊の悪影響を及ぼさずに製膜できる。

【0022】このポリバラキシリレン系高分子としては、例えばポリバラキシリレン（ユニオン・カーバイト社製 商品名 パリレンN）、ポリモノクロロバラキシリレン（同パリレンC）、ポリジクロロバラキシリレン（同パリレンD）などの他、ポリモノブROMバラキシリレン、ポリシアノバラキシリレン、ポリメチルバラキシリレン、ポリエチルバラキシリレンなどが挙げられる。そして、これらのポリバラキシリレン系高分子の内、2種類以上を組み合わせて2層以上の積層構造をもつ被覆体を形成する。さらに、この被覆体の総膜厚を1.0 μ m以上とすることが、水分及びガスとの接触を抑制する点からも好ましい。

【0023】さらに、本発明においては、ガス及び水分の遮蔽を確実にするために、上記ポリバラキシリレン系高分子からなる積層被覆体の上面を、更にガス及び水分不透過性被覆体で被覆することが好ましい。このガス及び水分不透過性被覆体を形成するガス及び水分不透過性物質としては、例えばガラス、金属、セラミック等の無機化合物や樹脂等からなる板状のものを挙げることができ、好ましくは金属又はガラスである。この不透過性物質による被覆方法は真空蒸着法など公知の方法でよい。

【0024】なお、上記発光層、正孔注入層、正孔注入輸送層、発光層、電子注入層及び電子注入輸送層の有機層の耐熱性を上げるために、各層を構成する有機化合物に重合置換基を導入し、製膜前、製膜中あるいは製膜後に高分子化させてもよい。

【0025】

【実施例】以下、実施例及び比較例に基づいて、本発明

を具体的に説明する。

【0026】実施例1

図1に示す有機電界発光素子は、次のようにして製作した。まず、ガラス基板1の上に透光性電極2として電子ビーム蒸着法によりITOを積層した抵抗率15 Ω/\square 及び電極面積2mm \times 2mmのITO付ガラス基板（マイクロ技研製）を用いた。ターボ分子ポンプによる真空蒸着装置と昇華金属用のモリブデンボード抵抗加熱方式により、蒸着速度をアルバック製の水晶振動子型膜厚コントローラーで制御しながら、蒸着中の真空度2 \sim 3 \times 10 $^{-7}$ torrで上記ITO付ガラス基板のITO層の上に有機薄膜（正孔注入層3、正孔注入輸送層4、発光層兼電子注入輸送層5）を積層し、更にその上に真空蒸着法によりアルミニウムとリチウムの合金を積層して背面電極6を設け、有機電界発光素子基材を製作した。

【0027】次に、この有機電界発光素子基材の背面電極6側の表面に、ポリモノクロロバラキシリレン被覆体7を熱CVD法により1.0 μ mの厚さで積層し、更にその上にポリバラキシリレン被覆体8を熱CVD法により0.3 μ mの厚さで積層し、2種類のポリバラキシリレン系高分子からなる被覆体で被覆した本発明の有機電界発光素子を製作した。

【0028】このようにして製作した有機電界発光素子に10Vの電圧を印加したところ、被覆体による発光特性への影響はなく、緑色の発光が放射された。また、この有機電界発光素子について、次のようにして絶縁破壊試験を行った。真空中（およそ10 $^{-3}$ torr）、直流1.8mA一定で定電流を流し続け、一定時間ごとに電圧を測定し、絶縁破壊が起こる時間を測定し、この時間を素子寿命として求めた。結果を表1に示す。

【0029】実施例2

実施例1と全く同じ構成の有機電界発光素子基材を用い、これにポリモノクロロバラキシリレン被覆体7を熱CVD法により1.0 μ mの厚さで被覆し、その上にポリバラキシリレン被覆体8を熱CVD法により0.3 μ mの厚さで被覆し、更にその上にアルミニウム真空蒸着膜9を100nmの厚さで公知の方法により形成し、図2に示す有機電界発光素子を製作した。このようにして製作した有機電界発光素子に10Vの電圧を印加したところ、被覆体による発光特性への影響はなく、緑色の発光が放射された。また、この素子を実施例1と同様に素子寿命試験を行った。結果を表1に示す。

【0030】比較例1

実施例1と全く同じ構成の有機電界発光素子基材を用い、これにポリバラキシリレン系高分子被覆体も、ガス及び水不透過性物質も設けることなく、実施例1と同様に素子寿命試験を行った。結果を表1に示す。

【0031】比較例2

実施例1と全く同じ構成の有機電界発光素子基材を用い、この背面電極6側の上面にポリモノクロロバラキシ

リレン被覆体7を熱CVD法により0.3 μ mの厚さで形成し、1種類のポリパラキシリレン被覆体のみで被覆した有機電界発光素子を製作した。このようにして製作した有機電界発光素子に10Vの電圧を印加したところ、被覆体による発光特性への影響はなく、緑色の発光

が放射された。また、この素子を実施例1と同様にして素子寿命試験を行った。結果を表1に示す。

【0032】

【表1】

	被 覆 体 (膜厚)	ガス及び水分 不透過性物質	素子寿命 (hr)
実施例1	ポリモノクロロパラキシリレン (1.0 μ m) / ポリパラキシリレン (0.3 μ m)	なし	40
実施例2	ポリモノクロロパラキシリレン (1.0 μ m) / ポリパラキシリレン (0.3 μ m)	アルミニウム	50
比較例1	なし	なし	3
比較例2	ポリモノクロロパラキシリレン (0.3 μ m)	なし	15

【0033】表1から、2種類以上のポリパラキシリレン系高分子からなる被覆体で被覆した本発明の有機電界発光素子、及び更にこれをアルミニウム真空蒸着膜等のガス及び水分不透過性物質からなる被覆体で被覆した本発明の有機電界発光素子は、素子寿命が長いことが認められる。これに対し、ポリパラキシリレン系高分子で被覆しないものや1種類のポリパラキシリレン系高分子のみで被覆したものは、素子寿命が短いことが判る。

【0034】

【発明の効果】本発明によれば、積層構造体の背面電極側外表面を2種類以上のポリパラキシリレン系高分子からなる被覆体で被覆することで、有機電界発光素子の有機層（正孔注入輸送層、正孔注入層、発光層、電子注入輸送層、電子注入層）や背面電極を確実に水分やガスから遮断し、信頼性に優れた長寿命の有機電界発光素子を提供できる。また、熱CVD法によるポリパラキシリレン系高分子の被覆は、プラズマ発生や熱の上昇が全く無く、有機電界発光素子に透光性電極、正孔注入層、正孔

注入輸送層、発光層、電子注入層、電子注入輸送層、背面電極の各層を破壊することなく良好な被覆膜を形成することができる。

【図面の簡単な説明】

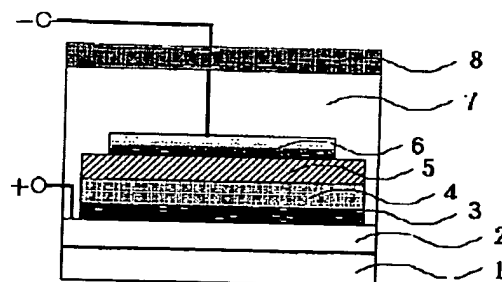
【図1】本発明の有機電界発光素子の一例を示す側面断面図である。

【図2】本発明の有機電界発光素子の別例を示す側面断面図である。

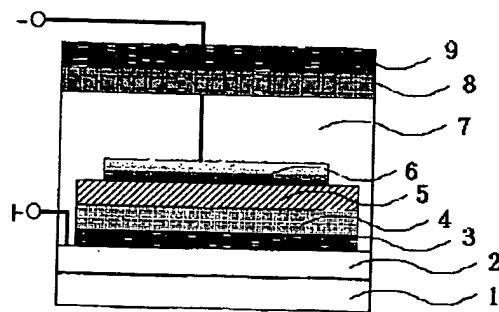
【符号の説明】

- 1 透明基板
- 2 透光性電極
- 3 正孔注入層
- 4 正孔注入輸送層
- 5 発光層兼電子注入輸送層
- 6 背面電極
- 7 ポリモノクロロパラキシリレン被覆体
- 8 ポリパラキシリレン被覆体
- 9 アルミニウム真空蒸着膜

【図1】



【図2】



- | | |
|----------------------|-----------------|
| 1 : 透明基板 | 4 : 正孔注入輸送層 |
| 2 : 透光性電極 | 5 : 発光層兼電子注入輸送層 |
| 3 : 正孔注入層 | 6 : 背面電極 |
| 7 : ポリモノクロロバラキシレン被覆体 | |
| 8 : ポリバラキシレン被覆体 | |
| 9 : アルミニウム真空蒸着膜 | |

フロントページの続き

(72)発明者 森 竜雄

愛知県名古屋市中川区西日置1-5-6

(72)発明者 水谷 照吉

愛知県名古屋市中千種区北千種2-1-43